

Твердые растворы $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ в условиях эксперимента образуются в интервале составов $0.8 \leq y \leq 0.9$ и кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр. гр. $I4/mmm$). Недопированный $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$ при 1373 К на воздухе термодинамически нестабилен. Введение неодима в подрешетку стронция в $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$ понижает среднюю степень окисления железа в твердом растворе $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$, тем самым, стабилизируя фазу со структурой типа K_2NiF_4 .

Отжигом образцов общего состава $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, показано, что область гомогенности при 1373 К на воздухе простирается от $z=0$ до $z=0.4$. Подобно незамещенному ферриту стронция $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, твердые растворы $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0.0 \leq z \leq 0.4$) имеют тетрагональную структуру и кристаллизуются в пространственной группе $I4/mmm$. Внутри области гомогенности параметр ячейки c монотонно уменьшается с увеличением значения z , а параметр a остается постоянным. В целом замещение стронция на неодим приводит к уменьшению объема элементарной ячейки твердых растворов $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, что связано с размерными эффектами: $r_{\text{Nd}}^{3+} = 1.27 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Sr}}^{2+} = 1.44 \text{ \AA}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (III)

Вербицкий А.С., Петухова Т.В., Щеглова Н.В.

Марийский государственный университет
424000, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д. 1

Расчеты комплексных соединений переходных металлов представляют большой интерес, так как могут служить источником информации о роли данных типов соединений в реакциях различного типа, в том числе и биологических. Кроме того в последнее время ведутся разработки в области применения данного класса соединений в качестве катализаторов.

В настоящей работе представлено квантово-химическое моделирование систем металл-лиганд, на примере комплексных соединений Co(III) с этилендиамином.

Проведено сопоставление расчетных данных полученных при помощи GAMESS методами DFT, INDO, URDFT, URHF, гибридный ONIOM (DFT\PM3, DFT\MM2, DFT\HF) с базисами орбиталей слейторовского типа 3-21G, 6-31G**, с экспериментальными данными РСА, ИК- спектроскопии, ЭСП видимой. Наилучшие результаты, требующие

минимального машинного времени были получены с использованием гибридного метода ONIOM(DFT/PM3) для оптимизации геометрии молекулы, DFT B3LYP 6-31G** для расчета колебательных спектров и URDFT B3LYP 6-31G** для расчета электронных спектров поглощения. Расчет устойчивости модельных соединений проведен методом DFT B3LYP 6-31G**. Полученные расчетные ИК-спектры анализируемых соединений совпадают со спектрами снятыми для синтезированного комплекса кобальта с этилендиамином по основным характеристическим частотам спектра. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают расчетную геометрию комплекса, что свидетельствует об адекватности выбранной методики расчета, которая позволяет оптимизировать машинное время.

Кроме того, в работе рассматриваются пути синтеза комплекса Co(III) с DETA, с предварительным квантово-химическим исследованием, прогнозирование его возможной структуры, химической устойчивости, колебательных и электронных спектров поглощения.

АССОЦИАЦИЯ ВИТАМИНА В₁ С НАНОКЛАСТЕРНЫМ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОМ Mo₇₂Fe₃₀

Гагарин И.Д., Остроушко А.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Пористые сферические нанокластерные полиоксометаллаты кеплератного (фуллереноподобного) типа – Mo₇₂Fe₃₀ [1] рассматриваются в качестве перспективных средств адресной доставки биологически активных веществ [2, 3]. Они практически нетоксичны для теплокровных животных, не накапливаются в организме. Благодаря тому, что полиоксометаллаты образуют многозарядные ионы в водных растворах, они транспортируются под действием электрического поля и способны проникать через кожные покровы. Установлено образование ассоциатов полиоксометаллатов с макромолекулами биосовместимых водорастворимых полимеров [4], лекарственными средствами, в частности, иммуномодулятором 2-морфолино-5-фенил-6Н-1,3,4-тиадазином. Для изучения процессов электрофоретического транспорта ассоциатов на основе полиоксометаллатов нами выбрана в данный момент модельная система: витамин В₁ (тиамин гидрохлорид) – Mo₇₂Fe₃₀. Эта система удобна с точки зрения возможности идентификации и количественного определения транспортируемого компонента с использованием хроматографических и люминесцентных методов анализа.